⑨ 日本国特許庁(JP)

① 特許出頭公開

@ 公 開 特 許 公 報 (A) 平1-245096

Stint Cl 4 C 11 D **庁内整理番号**

〇公開 平成1年(1989)9月29日

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全8頁)

50発明の名称 イミノ二酢誘導体を含有する硬質表面クリーニング組成物

②特 顧 昭63-287505

②出 頤 昭63(1988)11月14日

図1987年11月13日 図イギリス(GB) 図8726673 優先権主張

識別記号

仰発 明 者

ステイーブン、カルシ フランス国ル、ベツク、アレー、デ、シャスール、33 =-

@幹 明 者 エディー、フォス ベルギー国リンデン、ケートジーアスウェーク 15 フレデリツク、エドワ イギリス国ニユーカツスル、アポン、タイン、ポンテラン @発明者

ード、ハーデイー ド、ウッドエンド、8

ザ、プロクター、エン アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、ワン、プロクタ の出 頭 人

ド、ギヤンブル、カン 一、エンド、ギヤンブル、ブラザ (番地なし)

70代 理 人 弁理十 佐藤 一雄 外2名

1. 発明の名称

イミノ二酢酸烤媒体を含有する硬質表面

クリーニング組成物

2. 特許請求の範囲

1. 90℃よりも高い沸点を有する有機溶媒

およびせい

R-N CH2COOM

(式中、Rは-CH2CH2CH2OH:

- сн₂ сн (он) сн₃ ;

- Сн 2 Сн (Он) Сн 2 Он;

- C H (C H 2 O H) 2 ; - C H 3 ;

- C H 2 C H 2 O C H 3;

- C H 2 C H 2 C H 2 O C H 3 ;

-с (ся₂он) 3

の群から選ばれ、Mは水素またはアルカリ金属イ

オンである)

のキレート化剤を含有することを特徴とする硬質 表面クリーニング組成物。

2. 有機溶媒が全組成物の1%~20%の量

で存在し、キレート化剤が全組成物の1%~20 %の量で存在する、請求項1に記載の組成物。

3. 有機溶媒対キレート化剤の重量比が、

2/3から2/1、好ましくは1/1から2/1

である、請求項2に記載の組成物。

4. 有機溶媒が、ペンジルアルコール、ゲリ コールエーチル、および分子構造中に6~16個 の炭素原子を有するジオールの群から選ばれる、

請求項1に記載の組成物。

5. 有機溶媒が、プトキシプロパノール、ブ トキシプロポキシプロパノール、2- (2-プト

キシエトキシ) エタノール、ペンジルアルコール、 2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ベンタンジオ

ールの群から遊ばれる、請求項4に記載の組成物。

#M 平 1-245096 (2)

- 有機溶媒が、プトキシブロポキシブロバ ノールである、減水項5に記載の組成物。
- 7. キレート化剤が、N-グリセリルイミノ N.N-二酢酸である、請求項1に記載の組成物。
- 8. 更に研磨剤を含有する、請求項1に記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

技術分野

本発明は、有機溶媒とイミノ二酢酸に由来する 狭く定義された有機キレート化剤との2成分系混 合物を含有する延賀表面クリーニング組成物に関 する。

発明の背景

有機溶解およびキレート化剤を含有する硬質表面クリーニング組成物を処方することは原知である。

欧州特許出租第0 040 882号明細音、 第0 080 749号明細書、第 0 126 545号明細書は、チルペンとベン

ノN, N - 二酢酸は、特開昭 5 9 - 7 0 6 5 2 号 公報に開示されている。

他のイミノ二酢酸酵等体、例えば、N (2 - ヒドロキンプロピル) イミノN、N - 二酢酸、およびジヒドロキンプロピルイミノ (N、N - 二酢酸) は、D E - O S 第23 14 449等明報者には、D E - O S 第25 42 708等明報者に開示されている。

しかしながら、木発明に係る有機溶媒との組み合わせでの本明細書に記載のキレート化剤の開示がない。

驚突的なことに、本発明のキレート化剤と或る 有機溶媒との組み合わせは、硬質表面からの汚れ 除去に関して非常に良好な結果を与えることが今 ◆粉質された。

それゆえ、本発明の目的は、イミノ二酢酸に由 来するキレート化剤と好通な有機溶媒との組み合 わせを含有する効率良い硬質表面クリーニング組 成物を遺供することにある。 ジルアルコールまたはプチルカルビトールとの混合物によって表わされる海線を、主としてポリホスフェートまたはNTAなどの変薄着有強金属イオン封鎖剤であるビルダーと併用することを記載している。

欧州特許出額第0 105 863号別組書お よび米国特許前3,591、510号別組書は、 或るグリコールエーチル選導体を液体クレンザー 中で指載としてポリホスフェートピルダーと併用 することを記載している。

上記宿様/ビルダー組み合わせは、非常に有効 であることが延明されている。しかしながら、近 年、ホスフェートは、環境上の理由で覧視されて いる。

イミノニ酢酸誘導体は、金属イオン対類性を有することが展知であり、且つこの程の数程の化合物はこの目的で合成され且つ研究されている。

化合物 N - 2 - ヒドロキシエチル- N, N - 二 酢酸および N - ジェチレングリコール- N, N -二酢酸および N (1 - ヒドロキンプロビル) イミ

発明の概要

本発明は、90℃よりも高い済点を有する有機 消算とイミノ二酢酸に由来する特定のキレート化 期、例えば、以下に詳述のものを含有する硬質及 面クリーニング組成物に関する。

発明の具体的説明

キレート化剤

本発明のキレート化剤は、下記式を育する:

(式中、Rは-CH2CH2CH2OH;

-сн₂сн (он) сн₃:

-сн₂сн (он) сн₂он;

- сн (сн₂он) ₂: - сн₃:

- сн₂ сн₂ сн₂ осн₃ :

-с (сн₂он) ₃

の群から選ばれ、Mは水素またはアルカリ金属イ

オンである)。

本発明のキレート化剤の化学名は、N (3 - ヒドロキンプロピル) イミノN、N ー TD酸(3 - EPIDA)、N (2 - ヒドロキンプロピル) イミノN、N ー TD酸(3 - イミノN、N ー TD酸(3 - イミノN、N ー TD酸(3 - イミノN、N ー TD酸(4 - イミノN、N ー TD酸(5 - イミノN、N ー TD®) (N - N) エ TD® (N - N) ス TD® (N - N)

本発明のイミノ二酢酸誘導体の製法は、下記刊 行物に関示されている:

(1) 3-HPIDAに関しては特別取59-70652号公報:

のC₁~C₃脂肪族アルコールは、本発明で使用 するのに好道ではない。

本文脈で有効である有機溶解の代表は、 $C_6 \sim C_9 T$ ルキルガ書製溶解、特に $C_6 \sim C_9 T$ ルキルベンゼン、1 - デセン、1 - ドデモンなどのa ー オレフィン、ペンジルアルコール、n - ヘキサノール、フタル酸エステルである。

グリコールエーテルは、別の種類の特に好ましい溶媒である。

このカテゴリーには、水溶性カルピトール (CARBITOL[®]) 溶媒または水溶性セロソルブ (CELLOSOLYE[®]) 溶媒がある。水溶性カルピトー

- (2) 2-HPIDAおよびDHPIDAに関してはDE-OS第25 42 708号明細書;
- (3) GLIDAに関してはChem.
 - ZUEST134 (1) p. 93-103
 - (1980)、マイヤー、リエンカンスカ等、 1979年3月26日発行;
- (4) MIDAに関してはC, A, 104 (6) 45062d:
- (5) AIDAに関してはパイオケミストリー5,p. 467 (1966)。

本発明のキレート化剤は、全組成物の1%~ 20%、好ましくは2%~10%の量で存在する。 有機格器

上記キレート化剤と併用するのに好適な有機将 はは、確保・キレート化剤組み合わせに由来する 予想外の汚れ放出上の利益を与えるために、締成 90 で以上を有していなければならないことが見 出された。

耐えば、イソプロパノール(bp82℃)など

ル[®] 浦銭は、アルコキシ基がエチル、プロビル、 プチル、ベンチル、ヘキシルに由来する2 - (2 ーアルコキシエトキシ) エタノールの種類の化合 物である。好ましい水液性カルヒトールは、プチ ルカルピトールとしても裏知の2 - (2 - プトキ シエトキン) エタノールである。ヘキシルカルビ トールおよび2 - メチルベンチルカルビトールも 好ましい。水液性セロソルプ[®] 離蹊は、アルコキ シ基が好ましくはプチルまたはヘキシルである2 ーアルコキシエトキシエタノールの種類の化食物 である。

なおグリコールエーテルのカチゴリーにおいて、 或るプロビレングリコール関係体は、本文版で特 に効率度いことが見出された。これらのものとし では、1 - n - プトキシブロベン- 2 - オール、 および1 (2 - n - プトキシー1 - メテルエトキ シ) プロバン- 2 - オール (プトキシブロポキン プロパノール) が挙げられる。後者が特に好まし い。 上記傳媒の混合物、例えば、ジオールおよび/ またはグリコールエーチルと一緒のプチルカルピ トールおよび/またはベンジルアルコールも、使 用できる。

有機溶媒は、全組成物の1~20重量%、好ま しくは1~10重量%の量で存在する。

キレート化剤/溶媒組み合わせ

本組成物の利益は、上記の特定のキレート化剤 と有機溶媒との組み合わせに由来する。

それらは、バスタブ衰弱などの衰弱からのカル シウム石鹸汚れ除去に関して特に注目すべきであ る。

このような効果を得るためには、有機権解対キ レート化制の重量比は、2/3から2/1、好ま しくは1/1から2/1の範囲内である。 任意成分

上記の必須のキレート化剤/溶媒2成分系混合物に加えて、本発明の組成物は、しばしば高度に 望ましい追加成分を含有できる。

本租成物は、通常、界面活性剤を含有するであ

合物によって表わされるであろうし、好ましくは

ろう。

本発明で有用な水溶性洗剤界面高性剤としては、 温知の合成除イオン界面活性剤、合成非イオン界 面活性剤、合成場イオン界面活性剤、合成両性界 而活性剤、合成双性界而活性剤およびそれらの混 合物が挙げられる。冼浄技術上周知のアルキルベ ンゼンサルフェートおよびスルホネート、パラフ ィンスルホネート、オレフィンスルホネート、ア ルコキシ化(特にエトキシ化)アルコールおよび アルキルフェノール、アミンオキシド、脂肪酸の スルホネート、 静妙雄エステルのスルホネートな どが、これらを代表している。一般に、このよう な洗剤界面活性剤は、 C₁₀~ C₁₈範囲内のアルキ ル基を含有する。除イオン洗剤界面活性剤は、ナ トリウム塩、カリウム塩またはトリエタノールア ンモニウム塩の形態で最も常用される。非イオン 界面活性剤は、一般に、疎水部分1モル当たり3 ~17個のエチレンオキシド茲を含有する。 隔イ オン界面活性剤は、一般に、ジタロージメチルア ンモニウムクロリドなどの第四級アンモニウム化

 C_{15} ルキル銀であり、nは6~10の数であるのエトキン化アルコール、および式 RO - (CH $_2$ CH $_2$ C) $_1$ - SO $_3$ M (式中、RはC $_{12}$ ~ C_{15} アルキル銀であり、nは2~8の数であり、MはHまたはアルカリ金属イオンである)のエトキン化アルコールナルフェートが、本 発明の組織物で特に好ましい。

対イナン別断版性別は、しばしば組成物の ○ 3 % ~ 5 %の量で存在する。 非イオン界面括 性別は、組成物の ○ 1 ~ 6 重量%の量で使用さ れる。このような界面括性別の混合物も、使用で きる。

他の任意成分は、本発明のキレート化剤に加え て使用してもよい通常の洗浄性ビルダーによって 扱わされる。洗浄性ビルダーと分類できかつ技術 上周知である化会物としては、ニトリロトリアセナート (NTA)、ポリカルポキシレート、サイ トレート、水海性ホスフェート、例えば、トリポ リホスフェートおよびオルトリン酸ナトリウムお よびピロリン酸ナトリウム、シリケート、エチレ ンジアミンテトラでセテート (EDTA)、アミ オリホスホネート (DEQUEST)、ホスフ ェートおよびそれらの混合物が挙げられる。

本発明で使用するのに高度に望ましい成分は、 遠常の成剤とドロトロープによって変わされる。 好達なヒドロトロープの例は、尿薬、モノエタノ ルルフミン、ジェタノールアミン、トリエタノー ルアミン、およびキシレンスルホン酸 およびィ ソプロビルベンゼンスルホン酸 および イ ソプロビルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩、 カリウム塩、アンモニウム塩およびアルカノール アンモニウム塩 およびアルカノール

また、本発明の硬質表面クリーニング組成物は、 研磨剤物質を含有していてもよい。

本発明で舒適な研磨削は、それらの比較的温和

な研修性が文献で展知の水不溶性症期粒物質から 遊ばれる。本発明で使用する研磨剤は、望ましく ない程「引援性」ではないことが高度に好ましい。 モース硬き約7以下を有する研磨剤物質が、真型 的には使用される。モース硬さる以下を有する研 磨剤は、アルミニウムまたはステンレス側仕上げ 上の引権を回避するために使用である。本税明で 好適な研磨剤としては、無機物質、特に炭酸カル シウム、ケイソウナなどの物質、並びにフラー土、 **炭酸マグネシウム、チャイナクレー、アタパルジ** ャイト、カルシウムヒドロキシアパタイト、オル トリン胂カルシウム、ドロマイトなどの物質が蓄 げられる。上記無機物質は、「強研磨剤」と定性 化できる。屋幸ーホルムアルデヒド、メタクリル 酸メチル、メラミンーホルムアルデヒド樹脂、ポ リエチレン球、ポリ塩化ビニルなどの有機研磨剤 は、或る表面、特にプラスチック表面上の引援を 问避するために有利に使用できる。

典型的には、研磨剤は、粒径範囲10~ 1000 uを有し、組成物中で5%~30%の適 皮で使用される。増粘剤は、しばしば研磨剤を懸 濁するために添加される。

増結剤は、主として研修剤を製画するために、 本発明の組成物に好ましくは配合されるであろう。 多量の増結剤は、浄化表面からすすぐことが回程 あるので、性能に有害である。従って、量は、 2 外末満、好ましくは0、2 米~1、5 %に様た れるであろう。ポリアクリレート、キサンタンゴ ム、カルポキシメチルセルロース、設定性スメク タイト粘土などの遊席の増粘剤が、本発明で使用 できる。

石鹸は、本組成物に配合できる。やし油脂肪酸 から生成される石鹸が、好ましい。

また、任意成分は、美製上の利益または追加の 製品性能上の利益を与えるために商品に貴型的に は使用されている成分によって表わされる。典型 的成分としては、各科、染料、光学準白剤、汚れ 沈茂助止剤、洗剤酵素、ゲル制御剤、増和力 減減な変質。労働関制、防腐調化とか動けられる。

組成物の好ましい処方

本発明の被質素面クリーニング組織物は、育剤 には、必須吸分として界面活性剤および本発明に 高る複技/キレート化剤2成分系混合物を含有す る選擇物を含めて水性液体組成物の形態で処方す るであろう。

機準希釈度の液体処方物は、通常、界面活性剤 2~6%および溶媒/キレート化剤2成分系混合物8~12%を含有する。

濃厚被体処方物は、通常、界面活性剤6~10 %および稼媒/キレート化剤2成分系混合物16 ~24%を含有する。

或いは、本級成物は、研磨剤物質、界面活性剤. および本発明の溶媒/キレート化剤2成分系流合物を含有するクリーム状磨きクレンザーの形態で あろう。

両方の処方物において、このような組成物の p H は、中性またはアルカリ性範囲内、一般に、 p H 5~11の範囲内であろう。

下記例は、本組成物を例示するつもりで与えら

れ、本発明の範囲を展定することを意図しない。 下記製質表面クリーニング組成物を調製する : 略称

N a P S : C ₁₈~C ₁₈パラフィンスルホン酸ナ トリウム

LAS: 線状 C_{11} ~ C_8 アルキルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩

ルテンゾル (Lutensol[®]) AO₇:C₁₂~C₁₄ 脂肪アルコール1モルとエチレンオキシド7モル よの暗合物

ルテンゾル[®] $A \circ _3 : C_{12} \sim C_{14}$ 断 訪 アルコール 1 モルとエチレンオキシド 3 モルとの 館合物

キオドール(Neodol) $25E3S:C_{12}\sim C_{15}$ 脂肪アルコール 1 モルとエチレンオキンド3モルとの 磺酸化酶合物

豆CnPA:ナローカット硬化ココナッツ脂肪 酸

ETHD: 2-エチル-1、3-ヘキサンジオール

(2-n-プトキシ-1-メチルエトキシ) プロ

パン・2・オール

N a C S: クメンスルホン酸ナトリウム

ツコラン (Sokolan [®]) PHC25:架構ポリ

アクリレート増粘剤

GLIDA: N-JUTUNIEJN, N-=

3-HP1DA: N (1-ヒドロキシプロピル)

イミノN、N-二酢酸

2-HPIDA:N (2-ヒドロキンプロビル)

イミノN、N-二酢酸

DHP!DA: ジヒドロキシプロピルイミノ

(N. N) 二酢酸

SAND:アミドニトリロ三酢級ナトリウム

AIDA:アセトアミドイミノ二酢酸

N)二种酸

MIDA: N-メチル (N. N) 二酢酸

TRIDA:トリス (ヒドロキシメチル) メチ

ルイミノN. N-二酢酸

重量%

成分	PHI	94 11	例皿	PHIV	#V	₩VI	PIVE	€N VII	MIX	例X	PIX I
LAS	0.5	-	-	-	4	8.0	-	0.5	-	-	0.5
NaPS	3.0	8.0	2.5	6.0	-	1.0	4.0	3.0	3	4.0	8.0
ルチンゾルA07	0.2	2.0	-	2.0	-	-	0.2	0.2	-	0.2	0.2
ルチンソルAO3	-	-	1.0	-	-	0.2	-	-	0.6	-	-
ベンジルアルコール	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-
ブチルカルビトール	-	3.0	-	7.0	-	-	-	2.0	3.0	-	-
ETHD	-	-	-	-	6.0	-	2.0	3.0	2.5	2.0	-
BPP	6.0	7.0	6.0	3.0	-	4.0	2.0	-	-	2.0	8.0
GLIDA	4.0	10.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3 - H P I D A	-	-	4.0	10.0	-	-	-	-	-	-	-
2 - H P 1 D A	-	-	-	-	4.0	-	-	-	-	-	-
DHPIDA	-	-	-	-	-	8.5	-	-	•	-	-
MIDA	-	-	-	-	-	-	3.0	-	-	-	-
MEIDA	-	-	-	-	-	-	-	8.5	-	-	-
SAND	-	-	-	-	-	-	-	-	4.0	-	-
AIDA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.5	-
TRIDA*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.0
N a 2 C O 3	1.0	1.0	8.5	1.0	8.5	1.5	1.5	1.0	1.0	1.5	1.0
NaCS	2.0	2.5	8.0	1.5	8.0	2.5	2.5	2.0	2.5	2.5	2.5
水色微量成分		残部 (100とする)									

*TRIDA、トリス(ヒドロキシメチル)メ チルイミノN、N-二酢酸は、下記式によって生 成される:

2C1CH2COONa + H2NC(CH2OH) 3 + Na2CO3

2NaC1 + CO2 + H2O + (HOCH2) 3CN(CH2COONa) 2

方法は、次の通りである:

2-アミノー2-ヒドロキシメチルー1,3-プロパンジオール(TRIS)0.86 Mおよび クロロ酢酸ナトリウム1.7 Mのスラリーを運流 冷却器を得えた12のコニカルフラスコ中の水 500 由中で調製する。炭酸ナトリウム0.86 Mを注意深く加え、4時間50でに加熱し、次い で、6時間95でに加熱する。冷却後、溶液を酸 性化して純圧下で乾燥した。

得られた関体を熱エタノールで抽出し、再変無 発乾図する。関体を水中でスラリー化し、p H を 水酸化ナトリウムで11に調節する。両ケン化を 60でで1時間実施した後、燕発乾図する。

希線としてイソプロパノールを含有しかつビル ゲーとしてGLIDAを含有する組成物は、汚れ 除金性に関して効率がより低いことが見出され、 かくの如く本発明で有用な熔線を選ぶのに使用す る薄点パラメーターの鑑界性を示す。

出順人代理人 佐 藤 一 雄

本発明に係る下記クリーム状態き組成物も、四型する:

	94 X II	例 X 田
L A S	-	4. 0
NaPS	4. 0	-
ルテンゾルA0ァ	-	-
H C n F A	2. 0	1.5
ベンジルアルコール	1. 0	-
BPP	3. 0	4.0
GLIDA	3. 0	-
1 - H P I D A	-	-
Na ₂ CO ₃	3. 0	3.0
c a c o 3	30.0	-
ポリ塩化ビニル	-	10.0
ソコラン [®] P H C 2 5	0.4	0.4

例 I ~ X II に従って調製された組成物は、硬質 表面からの台所および浴室汚れ除去、特にパスタ ブ表面からのカルシウム石鹸汚れ除去に関して非 常に良好な性能を示す。

李統初正書 平成1 # 2 **(**

1 事件の表示 昭和63年 特許 脈 第287505号

2 発明の名称 イミノ二酢酸減導体を含有する要質表面

クリーニング組成物

3 箱正をする者

事件との関係 特許出順人

ザ、プロクター、エンド、ギャンブル、 カンパニー

4代数人

東京都千代田区丸の内三丁月2番3番

8428 弁理士 佐 錦 一 絹正命令の口付

Manage .

ME ONE

明細者の「特許請求の範囲」および「危明の詳細な説明」の個 特許に

8. 植正の内容

- (1) 特許請求の範囲を別紙の通りに補正する。
- (2) 明知音第6頁第2行に「90℃よりも高い」 とあるを、「90℃以上の」に補正する。
- (3) 第7頁第7行に「ジヒドロキシイソプロピ ルイミノ」とあるを「ジヒドロキシプロピルイミ ノ」に補正する。
- (4) 対19頁対18行に「N-メチル(N, N)」とあるを「N-メチルイミノ(N, N)」に糖止する。

特許請求の範囲

1. 90で<u>以上の</u>沸点を有する有機溶媒およ び式:

 $R-N = CH_2COOM$

(式巾、R tt - C H 2 C H 2 C H 2 O H ;

- C H 2 C H (O H) C H 3;

- CH 2 CH (OH) CH 2 OH;

-сн (сн₂он) ₂:-сн₃:

- сн₂ сн₂ осн₃; - с-сн₃; - сн₂ - сн₂;

-сносносносна:

- с (сн₂он) ₃

の群から遊ばれ、Mは水素またはアルカリ金属イオンである)

のキレート化剤を含有することを特徴とする要質 表面クリーニング組成物。

2. 有機溶媒が全組成物の1%~20%の量で存在し、キレート化剤が全組成物の1%~20

%の量で存在する、請求項1に記載の組成物。

- 有機倍収対キレート化制の重量比が、
 2/3から2/1、好ましくは1/1から2/1である、請求項2に記載の組成物。
- 4. 有機確認が、ペンジルアルコール、グリコールエーチル、および分子構造中に6~16個の設備原子を育するジオールの群から選ばれる、請求項1に記載の組成物。
- 5. 付額循媒が、プトキシブロバノール、ブ トキシブロボキシブロバノール、2 - (2 - ブト キシエトキシ) エタノール、ペンジルアルコール、 2, 2, 4 - トリメチルー1, 3 - ペンタンフォ ールの野から選ばれる、波次別はご裁領組成物。
- 有機溶媒が、プトキシブロボキシブロバ ノールである。 独求項与に記載の組成物。
- 7. キレート化割が、Nーグリセリルイミノ N. Nー二酢酸である、効水項1に記載の組成物。
- 8. 更に領避期を含有する、請求項1に記載の組成物。